

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA  
ENGENHARIA QUÍMICA**

**LUÍZA MARIA FERREIRA COSTA**

**ADSORÇÃO DO DICLOFENACO SÓDICO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO  
OBTIDO A PARTIR DE RESÍDUO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE  
EFLUENTES**

**Bagé  
2022**

**LUÍZA MARIA FERREIRA COSTA**

**ADSORÇÃO DO DICLOFENACO SÓDICO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO  
OBTIDO A PARTIR DE RESÍDUO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE  
EFLUENTES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gabriela da Silveira Rosa

Coorientador: Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida

**Bagé  
2022**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos  
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do  
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

C837a Costa, Luiza Maria

Adsorção do Diclofenaco Sódico Utilizando Carvão Ativado  
Obtido a partir de Resíduo de Estação de Tratamento de  
Efluentes / Luiza Maria Costa.

53 p.

Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)-- Universidade  
Federal do Pampa, DOUTORADO EM CIÊNCIA ANIMAL, 2022.

"Orientação: Gabriela Silveira Rosa".

1. Materiais. 2. Contaminantes. 3. Poluição. 4. Meio  
ambiente. 5. Engenharia. I. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
Universidade Federal do Pampa

**LUIZA MARIA FERREIRA COSTA**

**ADSORÇÃO DO DICLOFENACO SÓDICO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE RESÍDUO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em 22 de março de 2022.

Banca examinadora:

---

Profa. Dra. Gabriela Silveira da Rosa  
Orientadora  
UNIPAMPA

---

Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida  
Co-orientador  
UNIPAMPA

---

MSc. Alaor Valério Filho

UFPeI



Assinado eletronicamente por **GABRIELA SILVEIRA DA ROSA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 22/03/2022, às 14:16, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Alaor Valério Filho, Usuário Externo**, em 22/03/2022, às 14:23, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ANDRE RICARDO FELKL DE ALMEIDA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 22/03/2022, às 14:39, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0761450** e o código CRC **8A266EC8**.

Referência: Processo nº 23100.004128/2022-33 SEI nº 0761450

## **AGRADECIMENTO**

A minha orientadora Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Gabriela Silveira da Rosa, pelas incontáveis orientações, atenção e paciência durante a elaboração deste projeto. Aqui jamais conseguiria mencionar a tamanho da minha admiração que tenho.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida, pela coorientação, apoio e confiança.

Aos membros do Grupo de Pesquisa em Engenharia de Processos em Sistemas Particulados, pelo acolhimento e pelo aprendizado nas diversas áreas de pesquisa.

As gurias, Marcelle e a Dani por não medirem esforços para me auxiliarem no laboratório e por terem tornado as manhãs e tardes mais leves.

Aos meus amigos que foram fundamentais nesse processo, em especial o Isac, Gonçalves e Nathália, pelo incentivo, carinho e amizade.

Ao Gabriel, por me incentivar e compreender as minhas diferentes fases ao longo dessa trajetória.

Por fim, agradeço a Deus por me permitir viver essa oportunidade, por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades.

*“Frequentemente é necessário ter mais coragem para ousar fazer o certo do que temer fazer errado”.*

Abraham Lincoln

## RESUMO

Os medicamentos são compostos essenciais que auxiliam e prolongam a vida dos seres vivos, porém devido à falta de gestão ambiental de efluentes e resíduos a ocorrência dos mesmos em águas residuais e Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) se destaca, principalmente em grandes centros urbanos. Nas últimas décadas o desenvolvimento de novos fármacos para a manutenção e recuperação da saúde tem aumentado devido à grande parte da população administrar algum tipo de medicamento, sendo assim, toneladas de medicamentos são produzidos anualmente. Os fármacos depois de serem consumidos se tornam parte dos esgotos domésticos e essas substâncias ainda podem ser modificadas. De modo geral o ecossistema aquático é alterado e conseqüentemente altera a vida da biota presente no mesmo e ao redor, afetando as espécies que dependem desse recurso. O Diclofenaco Sódico (DFC) é um dos medicamentos encontrado com persistência em estações de tratamento de efluentes, não sendo removido através dos processos de tratamento convencionais. O desenvolvimento de metodologias que consigam remover esses compostos emergentes presentes em fase líquida é importante. Desta forma, o objetivo desse trabalho foi produzir e caracterizar um carvão ativado obtido a partir de resíduos sólidos de estação de tratamento de água e avaliar sua aplicação como adsorvente na remoção de DFC presente em fase líquida. A metodologia consistiu em produzir o carvão ativado através de ativação química e pirólise. O carvão foi caracterizado através de análises físicas, químicas e morfológicas. Para avaliar o potencial de uso do material como adsorvente, foram realizados ensaios de adsorção em batelada para remoção de DFC presente em fase líquida, determinando o efeito dos parâmetros de operação no percentual e capacidade de remoção, assim como determinação da cinética e isoterma de equilíbrio. Os resultados obtidos indicaram que o carvão produzido possui área superficial específica de  $431,9 \text{ (m}^2/\text{g)}$ , massa específica de  $2,0991 \text{ g/cm}^3$  e poros classificados como mesoporos com  $22,61 \text{ nm}$ . As análises termogravimétricas (TGA/DTGA) relacionaram picos com a presença de umidade e com a degradação da matriz carbonácea e a análise da morfologia da superfície (MEV) classifica o mesmo com uma superfície homogênea e rugosa. O estudo demonstrou a viabilidade da utilização do adsorvente produzido na remoção de DFC, com elevados percentuais e capacidade de adsorção.

Palavras-chave: Materiais; Engenharia; Poluição; Contaminantes; Meio ambiente.



## ABSTRACT

Drugs are essential compounds that help and prolong the life of living beings, but due to the lack of environmental management of effluents and waste the occurrence of them in wastewater and sewage treatment plants (STPs) stands out, especially in large urban centers. In the last decades the development of new drugs for the treatment of health problems has expanded as a great part of the population has increased the intake of different types of medication, thus tons of drugs are produced annually. The drugs after being consumed become part of the domestic sewage and these substances can still be modified. In general, the presence of these substances modifies the aquatic ecosystem and, consequently, changes the life of the biota in this environment, affecting the species that depend on this resource. Diclofenac sodium (DFC) is one of the persistent drugs found in wastewater treatment plants and is not removed by conventional treatment processes. The development of methodologies that can remove these emerging compounds present in liquid phase is important. Thus, the objective of this work was to produce and characterize an activated carbon obtained from solid waste from a water treatment plant and evaluate its application as an adsorbent in the removal of DFC present in the liquid phase. The methodology consisted in producing the activated carbon through chemical activation and pyrolysis. The carbon was characterized through physical, chemical and morphological analysis. To evaluate the potential use of the material as an adsorbent, adsorption tests were performed in batch for the removal of DFC present in the liquid phase, determining the effect of the operation parameters in the percentage and capacity of removal, as well as determination of the kinetics and equilibrium isotherm. The results obtained indicated that the activated carbon produced presented a specific surface area of 431.9 (m<sup>2</sup>/g), specific mass of 2.0991 g/cm<sup>3</sup> and pores classified as mesopores with 22.61 nm. Thermal gravimetric analyses (TGA/DTGA) presented peaks that indicated the presence of moisture and the degradation of the carbonaceous matrix and the surface morphology analysis (SEM) showed that the material can be classified as homogeneous and with a rough surface. The study demonstrated the feasibility of using the produced adsorbent in the removal of DFC, with high percentages and adsorption capacity.

Keywords: Materials; Engineering; Pollution; Contaminants; Environment.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Análise nas matrizes aquáticas brasileiras .....	20
Figura 2 – Distribuição dos estudos nos últimos 20 anos sobre o diclofenaco .....	22
Figura 3 – Fases da Adsorção .....	26
Figura 4 – Fases da cinética de adsorção .....	27
Figura 5 – Exemplos de algumas isotermas .....	30
Figura 6 – Estrutura molecular do diclofenaco sódico .....	32
Figura 7 – Ilustração da estação de tratamento de afluentes da empresa .....	35
Figura 8 – Etapas de produção do CA .....	36
Figura 9 – Ensaio da adsorção em batelada .....	37
Figura 10 – Curvas de TGA e DTGA .....	39
Figura 11 – Micrografia do CA com 300 até 2000 x. ....	40
Figura 12 – Curva de calibração do DFC .....	41
Figura 13 – Resultados da remoção de DFC durante cinética de adsorção .....	43
Figura 14 – Resultados da capacidade de adsorção durante cinética de adsorção .....	43
Figura 15 – Capacidade de adsorção em função da concentração no equilíbrio das isotermas	44

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Concentrações de fármacos em diferentes amostras coletadas .....	22
Quadro 2 – Formula molecular e massa molar do DFC .....	32
Quadro 3 – Avanços do emprego de carvão ativado para remoção de DFC.....	32

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas do carvão ativado.....	38
Tabela 2 – Capacidade de adsorção de DFC utilizando concentração inicial de 30 ppm. ....	41
Tabela 3 – Capacidade de adsorção de DFC utilizando concentração inicial de 60 ppm. ....	41
Tabela 4 – Parâmetros dos modelos de cinética.....	43
Tabela 5 – Parâmetros dos modelos de isoterma.....	45

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS – Ácido acetilsalicílico

HCl – Ácido Clorídrico

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BET – Brunauer, Emmett e Teller

CA – Carvão Ativado

ZnCl<sub>2</sub> – Cloreto de Zinco

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

DFC – Diclofenaco Sódico

ETA – Estações de Tratamento de Afluentes

ETEs – Estações de Tratamento de Esgotos

Ca(OH)<sub>2</sub> – Hidróxido de Cálcio

PPCP – *Pharmaceuticals and Personal Care Products*

EPs – Poluentes Emergentes

pH – Potencial de hidrogênio

UV – Radiação ultravioleta

SCIELO – *Scientific Electronic Library Online*

## LISTA DE NOMENCLATURAS

- $q$  – Capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
- $C_e$  – Concentração de adsorvato na fase aquosa ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )
- $q_e$  – Concentração de adsorvato na fase sólida ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
- $C_f$  – Concentração final de adsorvato ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
- $C_i$  – Concentração inicial de adsorvato ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
- $k_F$  – Constante da isoterma de Freundlich ( $\text{dm}^3.\text{mg}^{-1}$ )
- $k_L$  – Constante da isoterma de Langmuir ( $\text{dm}^3.\text{mg}^{-1}$ )
- $a_L$  – Constante da isoterma de Langmuir ( $\text{dm}^3.\text{mg}^{-1}$ )
- $k_R$  – Constante da isoterma de Redlich e Peterson ( $\text{dm}^3.\text{mg}^{-1}$ )
- $a_R$  – Constante da isoterma de Redlich e Peterson ( $\text{dm}^3.\text{mg}^{-1}$ )
- $k_N$  – Constante de velocidade da Cinética de Ordem Geral ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )
- $k_1$  – Constante de velocidade da Pseudo-primeira-ordem ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
- $k$  – Constante de velocidade da Pseudo-segunda-ordem ( $\text{min}^{-1}$ )
- $\beta$  – Expoente de 1 a 0
- $\frac{1}{n}$  – Fator de heterogeneidade
- $m_{ad}$  – Massa de adsorção (g)
- $R$  (%) – Percentual de remoção
- $h$  – Taxa de adsorção
- $t$  – Tempo (s)
- $v$  – Volume ( $\text{m}^3$ )

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>18</b>
<b>2.1 Objetivo Geral .....</b>	<b>18</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>18</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
<b>3.1 Problemática de contaminação hídrica .....</b>	<b>19</b>
<b>3.2 Tratamento de efluentes contendo fármacos .....</b>	<b>24</b>
<b>3.4 Fundamentos da adsorção .....</b>	<b>24</b>
<b>3.4.1 Cinética e Isoterma da Adsorção .....</b>	<b>26</b>
<b>3.4.1.1 Pseudo-primeira-ordem .....</b>	<b>28</b>
<b>3.4.1.2 Pseudo-segunda-ordem .....</b>	<b>28</b>
<b>3.4.1.3 Cinética de Ordem Geral.....</b>	<b>29</b>
<b>3.4.2 Equilíbrio e Isotermas de Adsorção.....</b>	<b>30</b>
<b>3.4.2.1 Isoterma de Langmuir .....</b>	<b>30</b>
<b>3.4.2.2 Isoterma de Freundlich.....</b>	<b>31</b>
<b>3.4.2.3 Isoterma de Redlich e Peterson .....</b>	<b>31</b>
<b>3.5 Diclofenaco sódico .....</b>	<b>31</b>
<b>3.6 Estado da arte do diclofenaco sódico .....</b>	<b>32</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>34</b>
<b>4.1 Matéria-prima.....</b>	<b>34</b>
<b>4.2 Produção do carvão ativado e caracterização.....</b>	<b>34</b>
<b>4.4 Estudo da adsorção em batelada.....</b>	<b>36</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>38</b>
<b>5.1 Caracterização do carvão ativado.....</b>	<b>38</b>

<b>5.2 Análise do potencial de adsorção .....</b>	<b>40</b>
<b>5.4 Cinética de adsorção.....</b>	<b>42</b>
<b>5.5 Isoterma de adsorção .....</b>	<b>44</b>
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>46</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>47</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>48</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Os fármacos são itens essenciais que contribuem com o aumento da qualidade e expectativa de vida da sociedade e ao longo dos anos o desenvolvimento de novos medicamentos para a manutenção e recuperação da saúde têm aumentado. Grande parte da população utiliza algum tipo de medicamento de forma esporádica ou crônica, sendo assim, toneladas de medicamentos são produzidos anualmente para a aplicação humana (COLAÇO, 2013; SEHONOVA, 2019).

A ocorrência desses compostos em águas residuais e Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) se destaca principalmente em grandes centros urbanos, agravando-se devido à falta de gestão ambiental de efluentes e resíduos. Esses contaminantes em grande parte são excretados do corpo humano e entram em contato com águas residuais atingindo a biota aquática e o ecossistema em torno (SILVA, 2017; COLAÇO, 2013). Os compostos depois de serem consumidos se tornam parte dos esgotos domésticos e essas substâncias ainda podem sofrer um processo de modificação. De modo geral, o ecossistema aquático é afetado e, conseqüentemente, altera a vida da biota presente no mesmo e ao redor ao ser contaminado, afetando as espécies que dependem desse habitat (IDE, 2014; SILVA, 2017).

Conforme a Agência nacional de Vigilância Sanitária (2021), o Brasil encontrasse entre um dos maiores consumidores de medicamentos sem prescrição médica do mundo, pois atualmente foram comercializados em 2019 1,1 bilhão de unidades de fármacos isentos de orientação médica (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2021; COLAÇO, 2013).

Tagola e Budzinski (2007) reportaram a presença de fármacos em amostras de água de corpos aquáticos de diferentes países, o motivo principal se dá pelo fato dos mesmos terem a sua degradação incompleta nas ETEs (SILVA, 2017).

Os anti-inflamatórios são compostos conhecidos por terem ação analgésica, anti-inflamatória e antipiréticos, consistem em uma classe de produtos farmacêuticos frequentemente utilizados no tratamento de doenças humanas e veterinárias. Um dos fatores que torna o seu uso frequente é o fato de não necessitarem de prescrição médica para a realização da compra. Dentre os principais fármacos encontrados em abundância destacam-se o Diclofenaco, Ibuprofeno, Paracetamol, Ácido acetilsalicílico (AAS) e Naproxeno (RODRÍGUEZ et al. 2004; ARAUJO et al. 2008; MIZUKAWA, 2016). O Diclofenaco Sódico está entre um dos medicamentos da classe dos anti-inflamatórios mais prescritos e encontrado com persistência em estações de tratamento convencionais (RAIMUNDO, 2007).

O Grupo de Pesquisa Engenharia de Processos em Sistemas Particulados, presente na Universidade Federal Pampa, desenvolve pesquisas desde 2014 na área de desenvolvimento de novos materiais. Alguns exemplos são de Kulman (2019) e Valério Filho (2021) que realizaram durante suas dissertações de mestrado a produção, caracterização e aplicação do carvão ativado oriundo do lodo da estação de tratamento de água da cidade de Bagé. Os estudos indicaram que o carvão produzido se apresentou como alternativa de uso para o resíduo e pode ser aplicado na remoção de contaminantes como azul de metileno e nimesulida.

Desta forma, o presente trabalho justifica-se como uma continuidade dos estudos do grupo de pesquisa em que se propõe e fundamenta-se este trabalho de conclusão de curso.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Este trabalho teve como objetivo a produção e a caracterização de um carvão ativado obtido de resíduos de uma estação de tratamento de efluentes de uma empresa privada de Bagé, bem como a avaliação do potencial do seu uso na remoção de Diclofenaco Sódico (DFC) através do processo de adsorção em batelada.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Produzir e caracterizar o carvão ativado obtido a partir do lodo residual gerado durante o tratamento de água, na etapa de sedimentação;
- Verificar o potencial de uso do carvão ativado na eficiência e capacidade de remoção do contaminante DFC através de ensaios de adsorção;
- Determinar o efeito dos parâmetros experimentais pH, concentração da solução e dosagem do adsorvente na capacidade e percentual de remoção do DFC;
- Determinar a cinética e isoterma de equilíbrio, avaliando os resultados obtidos através de modelos disponíveis na literatura.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Problemática de contaminação hídrica

A água é um recurso natural necessário para a sobrevivência de diversas espécies, também é utilizada em diferentes processos para o avanço da humanidade, desde a geração de energia à fabricação de alimentos entre outros processos e procedimentos. Esse recurso natural tem sido impactado principalmente devido as mudanças climáticas, crescimento industrial e populacional, tornando-se escasso ou contaminado devido à falta de conscientização no uso (BAO *et al.* 2018; RATAYCZYK, 2019; MARTIN-CARRASCO *et al.* 2013).

O Brasil é conhecido por ser um dos países com uma das maiores fontes de água potável do mundo, além disto possui grande diversidade de culturas e espécies, encontram-se a menção de fatores importantes quando se trata da preservação dos recursos naturais. O país possui inúmeros projetos para a preservação tanto dos recursos quanto do ecossistema, focando na elaboração de leis que auxiliem e protejam estes recursos hídricos (RATAYCZYK, 2019; MATTOS,2018).

De modo geral, em grandes cidades, as áreas urbanas são extensas e causam discrepâncias gerando inundações e escassez de água. Pesquisadores estudam a abundância deste recurso no Brasil e apontam que a falta de infraestrutura para a distribuição e tratamento adequado é preocupante visto que é um recurso essencial para a sobrevivência. O tratamento para a remoção de resíduos de fontes domésticas amenizaria a situação. São necessários mais estudos e investimentos nos projetos já elaborados para a descontaminação e preservação (USSAMI, 2017; RATAYCZYK, 2019).

Atualmente os poluentes emergentes são conhecidos por causarem impactos no meio ambiente, onde geralmente destacam-se os produtos de higiene e saúde. Os medicamentos vêm ganhando destaque devido ao elevado consumo da população, índice que vem aumentando ao longo dos anos devido ao fácil acesso e o descarte inadequado dos mesmos, seja no lixo quanto pelos expelidos nas redes de esgoto (RATAYCZYK, 2019).

Os compostos fármacos são utilizados para aumentarem a qualidade de vida, auxiliando no tratamento de doenças e síndromes. Em alguns casos o uso é de forma abusiva e errada, um exemplo é o uso em excesso dos anti-inflamatórios, por vezes o mesmo não se aplica necessário e mesmo assim é usado (MONTAGNER *et al.* 2017; RATAYCZYK, 2019).

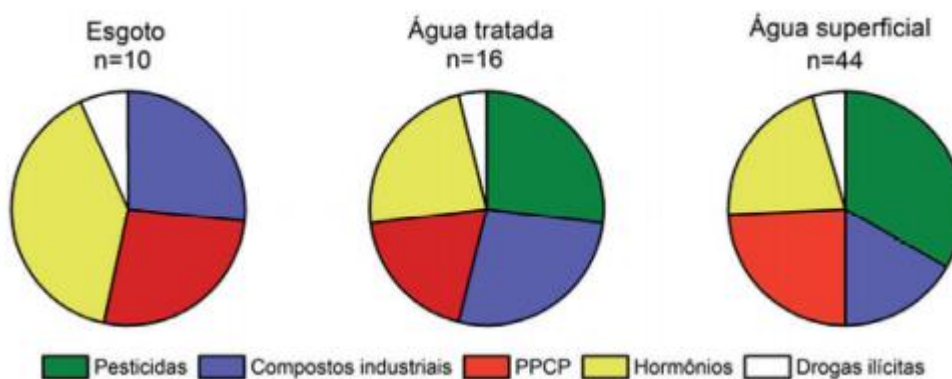
Centenas de compostos vêm sendo detectados no solo, água e no ar, e se encontram presentes nos efluentes domésticos, hospitalares, industriais e resíduos da agricultura e pecuária

(MONTAGNER *et al.* 2017). As pesquisas relacionadas a estes compostos no Brasil tiveram início em 1995, onde Lanchote *et al.* (2000) avaliaram e determinaram a classe de pesticidas de triazinas do Córrego Espainado (Ribeirão Preto/SP). Stumpf *et al.* (1999) determinou também a presença de 60 pesticidas na Lagoa de Juturnaíba (Grandes Lagos/RJ) entre outros estudos relacionados (MONTAGNER *et al.* 2017).

Montagner *et al.* (2017) realizaram uma pesquisa de perspectivas do país sobre a presença de contaminantes emergentes nos recursos hídricos, onde a revisão da literatura foi realizada utilizando as plataformas *Science Direct*, *SciELO* e *Scopus*. O estudo foi realizado através de pesquisas com palavras chaves, tais como: Brasil, ocorrência, esgoto, água superficial, água subterrânea, água tratada entre outros, em português e inglês publicados até o ano de 2016 (MONTAGNER *et al.* 2017).

Na Figura 1 é possível analisar o número de trabalhos publicados, separados por classes de compostos das matrizes ambientais estudadas no Brasil. Nessa figura o “n” demonstra que em diferentes cores nos gráficos é possível verificar o número total de trabalhos publicados até o momento da presente pesquisa.

Figura 1 – Análise nas matrizes aquáticas brasileiras



Fonte: Montagner *et al.*, 2017.

Na Figura 1 é possível analisar a distribuição de trabalhos publicados onde a busca foi baseada nas seguintes palavras chaves: esgoto, água tratada e água superficial. Até o momento da presente pesquisa, encontra-se diferentes contaminantes, entre eles estão os hormônios, pesticidas, compostos industriais, drogas ilícitas e *Pharmaceuticals and Personal Care Products* (PPCP). Os pesticidas são a classe com o maior número de pesquisas e trabalhos (MONTAGNER *et al.* 2017).

Os Poluentes Emergentes (EPs) dividem-se em produtos químicos ou sintéticos, ambos não são monitorados no meio ambiente, porém tem potencial de causar efeitos no ecossistema e na população. Os efeitos na saúde humana podem ser suspeitos ou conhecidos, como o potencial de desenvolver bioacumulação, similar a retenção de substâncias químicas (GEISSEN *et al.* 2015; CARVALHO, 2020). Segundo Geissen *et al.* (2015), os EPs são categorizados em mais de 20 classes relacionadas à sua origem e as classes mais estudadas se dividem em produtos farmacêuticos, pesticidas e produtos químicos industriais (MONTAGNER *et al.* 2017; CARVALHO, 2020).

Segundo Silva (2017), poucos trabalhos avaliam a presença dos poluentes emergentes diclofenaco e ibuprofeno em matrizes ambientais brasileiras. O estudo baseou-se em uma pesquisa de associação cruzada de palavras chaves relacionadas. As plataformas utilizadas para o recolhimento da base de dados como o Portal de Periódicos da CAPES, SCIELO (*Scientific Electronic Library Online*) e Google Acadêmico.

As palavras dividiram-se em: *Emerging contaminants Brazil, water, water resources, drinking water treatment process, ibuprofen, diclofenac*, poluentes emergentes, água, ibuprofeno, diclofenaco e totalizando em 14711 documentos fornecidos, em que 110 destes foram analisados, e dentre estes 17 foram selecionados seguindo os critérios do estudo.

Conforme o levantamento bibliográfico, identificou-se semelhanças entre diferentes regiões e os seus fatores fundamentais que contribuem com a identificação e presença desses fármacos nas diretrizes brasileiras ambientais (SILVA, 2017). Na Figura 2 há a ilustração de um mapa com a distribuição dos estudos sobre o Diclofenaco nos últimos 20 anos duas décadas.

Figura 2 – Distribuição dos estudos nos últimos 20 anos sobre o diclofenaco



Fonte: Silva (2017)

Analisou-se outros periódicos que abordaram esses anti-inflamatórios nas estações de tratamento de esgoto (ETE) no Brasil. Golaço (2013) verificou que as concentrações maiores de diclofenaco se encontram ao analisar o esgoto bruto e tratado de Curitiba-PR durante o inverno, fato que pode ter sido ocasionado devido a estação climática, ao declínio de temperatura, de chuvas e umidade que acarreta o aumento do consumo de medicamentos (SILVA, 2017; COLAÇO, 2013).

No Quadro 1 é possível analisar literaturas que abordaram estudos e ensaios de diferentes locais do território nacional, ressaltando a importância de leis e legislações para o tratamento adequado desses compostos da indústria farmacêutica.

Quadro 1 – Concentrações de fármacos em diferentes amostras coletadas

<b>Tipo de amostra</b>	<b>Localização (cidade/estado)</b>	<b>Concentração</b>	<b>Composto</b>	<b>Referências</b>
Águas superficiais	Rio Atuba, Paraná, Brasil.	0,01 - 4,88 $\mu\text{g.L}^{-1}$	diclofenaco	(MIZUKAWA, 2016)
Águas superficiais	Rio Palmital, Paraná, Brasil.	0,26 - 2,01 $\mu\text{g.L}^{-1}$	diclofenaco	(MIZUKAWA, 2016)
Águas superficiais	Rio Belém, Paraná, Brasil.	0,11 - 4,13 $\mu\text{g.L}^{-1}$	diclofenaco	(MIZUKAWA, 2016)

Amostras de esgoto (ETE)/período inverno	Curitiba, Paraná, Brasil.	1330 ng.L <sup>-1</sup>	diclofenaco	(COLAÇO, 2013)
Amostras de esgoto (ETE)/período verão	Curitiba, Paraná, Brasil.	888 ng.L <sup>-1</sup>	diclofenaco	(COLAÇO, 2013)
Águas superficiais	Rio Atuba, Paraná, Brasil.	0,06 - 9,72 µg.L <sup>-1</sup>	Ibuprofeno	(MIZUKAWA, 2016)
Águas superficiais	Rio Palmital, Paraná, Brasil.	0,13 - 5,90 µg.L <sup>-1</sup>	Ibuprofeno	(MIZUKAWA, 2016)
Águas superficiais	Rio Belém, Paraná, Brasil.	0,54 - 9,87 µg.L <sup>-1</sup>	Ibuprofeno	(MIZUKAWA, 2016)
Águas superficiais	Rio Atuba, Paraná, Brasil.	0,01 - 12,89 µg.L <sup>-1</sup>	paracetamol	(MIZUKAWA, 2016)
Águas superficiais	Rio Palmital, Paraná, Brasil.	0,11 - 3,33 µg.L <sup>-1</sup>	paracetamol	(MIZUKAWA, 2016)
Águas superficiais	Rio Belém, Paraná, Brasil.	1,34 - 94,68 µg.L <sup>-1</sup>	paracetamol	(MIZUKAWA, 2016)
Águas superficiais	Rio Atuba, Paraná, Brasil.	0,01 - 4,88 µg.L <sup>-1</sup>	diclofenaco	(MIZUKAWA, 2016)
Águas superficiais	Rio Palmital, Paraná, Brasil.	0,26 - 2,01 µg.L <sup>-1</sup>	diclofenaco	(MIZUKAWA, 2016)
Águas superficiais	Rio Belém, Paraná, Brasil.	0,11 - 4,13 µg.L <sup>-1</sup>	diclofenaco	(MIZUKAWA, 2016)

Fonte: Adaptado de Mizukawa; A. (2016); Colaço; R. (2013)

O Quadro 1 apresenta análises e dados de diferentes faixas com concentrações de anti-inflamatórios presentes em matrizes aquáticas. Dentre os mesmos encontra-se diclofenaco, paracetamol e ibuprofeno.

Mizukawa (2016), se concentrou no estudo de análise de contaminantes e entre esses encontra-se os fármacos. As regiões abordadas foram as três sub-bacias da Bacia do Alto Iguaçu para a área de estudo, bacias do rio Atuba, Belém e Palmital. Escolhidas por possuírem um potencial significativo para o abastecimento futuro de água potável, além disto apresentam condições notáveis de poluição. A análise dos anti-inflamatórios foi abordada por análises em HPLC-DAD (*High performance liquid chromatography; Diode Array Detector*). Compreendendo parâmetros de curvas analíticas com variações de concentrações, todas as curvas seguem as recomendações da ANVISA 899/03 (MIZUKAWA, 2016).

Colaço (2013) analisou a presença de diclofenaco e ibuprofeno em algumas matrizes aquosas, através de métodos cromatográficos por CLAE. O trabalho contemplou uma faixa de concentração de 0,05 mg L<sup>-1</sup> a 1,25 mg L<sup>-1</sup> para o diclofenaco e 0,075 mg L<sup>-1</sup> a 1,25 mg L<sup>-1</sup> para o ibuprofeno.



As curvas analíticas construídas em ambos trabalhos apresentaram coeficientes mínimos de regressão de no mínimo igual 0,99, conforme normas e recomendações da ANVISA (2003) (COLAÇO, 2013; MIZUKAWA, 2016).

### **3.2 Tratamento de efluentes contendo fármacos**

No Brasil não há uma legislação para o recolhimento de fármacos vencidos. Existem ações isoladas de alguns municípios e o descarte inadequado de efluentes industriais também gera um grande impacto no meio ambiente (BANDEIRA *et al.* 2018; FALQUETO *et al.* 2013). Alguns países com um maior índice de desenvolvimento adotam atualmente uma política para a gestão e recolhimento dos mesmos (FALQUETO *et al.* 2013).

As contaminações de fármacos no ecossistema ocorrem principalmente devido ao uso intencional, provocando a eliminação dos mesmos após o consumo tanto por via oral, infusão, vencimento ou quando os mesmos são descartados no lixo ou esgoto (CARVALHO *et al.* 2009).

Na legislação brasileira o Ministério do Meio Ambiente por meio do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é responsável por quantificar e qualificar e deliberar medidas para o meio ambiente através de resoluções, de modo geral, fundamentadas por normas internacionais (SILVA, 2017; CUNHA *et al.* 2016).

Falqueto *et al.* (2013) baseou-se em documentos técnicos e normativos de países como Portugal, México, Canadá e Colômbia, nações que adotam programas e normas para o recolhimento adequado de medicamentos vencidos em diferentes fases de implementação, todos citados constaram com bons resultados. O estudo baseou-se nestes países por se incluírem em diferentes regiões e níveis de desenvolvimento social e econômico diferentes (FALQUETO *et al.* 2013; SILVA, 2017). A pesquisa fundamenta-se na identificação de aspectos fundamentais dos programas de gestão destes resíduos. Nos países estudados se observou que em alguns deles a iniciativa foi dos órgãos da saúde e meio ambiente, mostrando a importância dos mesmos para a implementação de uma gestão de resíduos nacional no Brasil. A adsorção é uma proposta para a gestão destes resíduos (FALQUETO *et al.* 2013).

### **3.4 Fundamentos da adsorção**

A adsorção é um método onde componentes de uma determinada fase fluida são transferidos para a superfície de um adsorvente sólido. Quando essa operação unitária é realizada de forma contínua um leito fixo é composto por partículas, denominadas adsorvente.

O fluido contendo o contaminante passa continuamente através deste leito até que o sólido fique praticamente saturado (MCCABE *et al.*, 1993).

Conforme a natureza e as forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada em dois tipos: fisissorção (adsorção física) e quimissorção (adsorção química). A adsorção química, envolve um compartilhamento de elétrons entre a superfície do adsorvente e as moléculas do adsorvato, gerando uma reação química. A fisissorção ocorre através da ligação do adsorvato à superfície do adsorvente, uma interação das forças moleculares, que se relacionam com às forças de Van der Waalls. Diferentemente da quimissorção onde a ligação química é forte, aqui ocorre interações mais fracas entre os átomos e moléculas sem carga (NASCIMENTO *et al.* 2014).

Algumas características devem ser levadas em conta na adsorção, tais como as propriedades do adsorvente e adsorvato, fatores determinantes para um resultado satisfatório. As condições do ambiente podem interferir modificando as propriedades físico químicas do adsorvente e do adsorvato (FERNANDES PIRES, 2009; NASCIMENTO *et al.* 2014).

Alguns parâmetros que influenciam o processo de adsorção são descritos nos itens que se seguem.

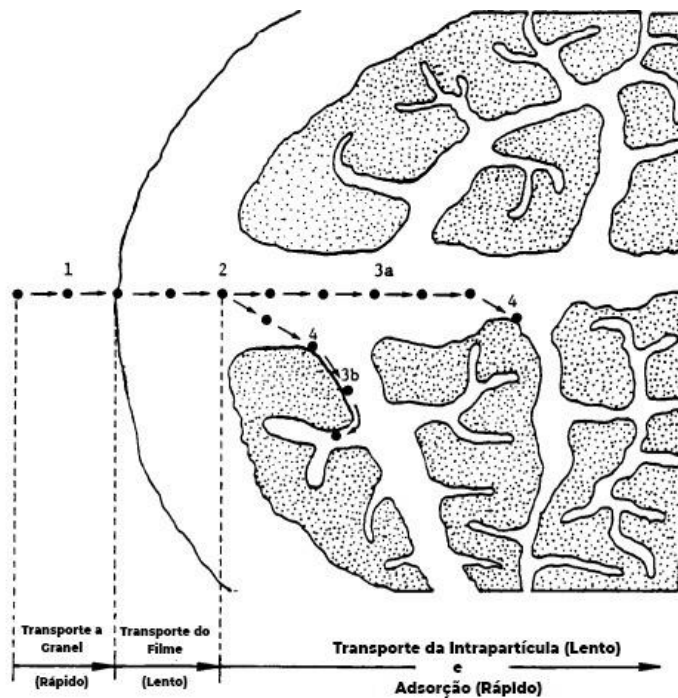
- pH: é um fator importante na dissolução do adsorvato, pois determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato, onde geralmente amostras básicas adsorvem-se melhor em pHs altos e as ácidas em pHs baixos (NASCIMENTO *et al.* 2014).
- Temperatura: afeta o sistema, principalmente a constante de velocidade de adsorção. Varia conforme o processo se o mesmo for exotérmico ou endotérmico, aumentando ou diminuindo a capacidade de adsorção (NASCIMENTO *et al.* 2014).
- Condições do soluto: as substâncias orgânicas (com baixa solubilidade em H<sub>2</sub>O), são um exemplo, pois adsorvem-se de forma mais eficiente sobre o carvão (NASCIMENTO *et al.* 2014).

### 3.4.1 Cinética e Isoterma da Adsorção

Os estudos cinéticos são de extrema importância e a cinética de adsorção é descrita como a taxa de remoção do adsorbato ao decorrer do tempo, correlacionado a transferência de massa de um ou mais componentes contidos no interior da partícula do adsorvente, onde estes deverão migrar pelos macroporos até as partes mais distantes no interior da partícula (NASCIMENTO *et al.* 2014).

O processo de adsorção se divide em diferentes etapas e, de modo geral, ocorre através de uma transferência de massa devido um gradiente de concentração do soluto (contaminante) presente nas fases. Esta etapa implica na transferência das moléculas desde a sua fase fluida até a fase sólida, de modo que obedeça às leis de equilíbrio entre ambas as fases (FERNANDES PIRES, 2009). A Figura 3 ilustra o processo.

Figura 3 – Fases da Adsorção



Fonte: adaptado de Weber; Smith (1986)

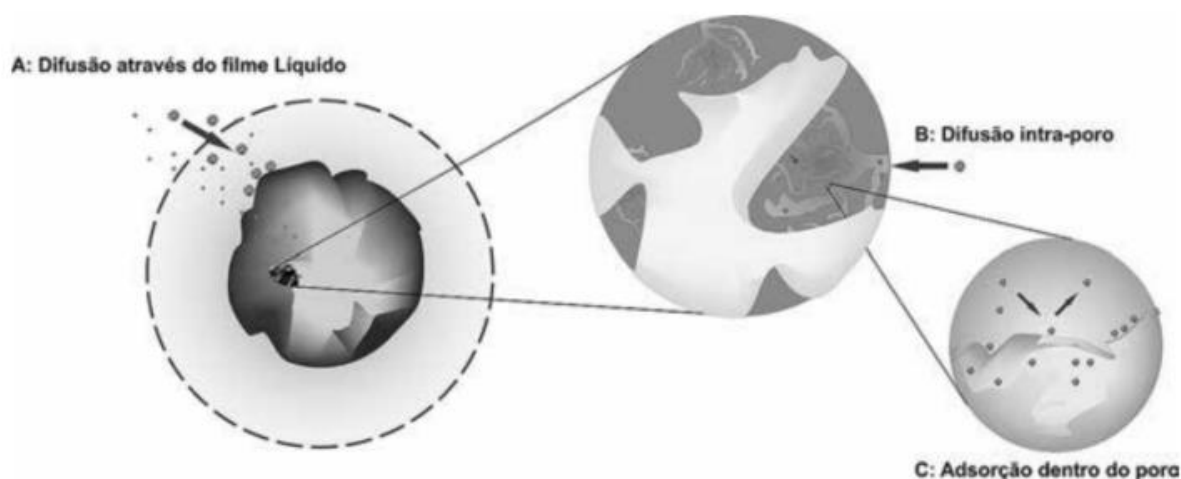
A Figura 3 ilustra as quatro principais etapas do processo, onde são descritas como: 1) ocorre o transporte do adsorbato da borda da solução até a interfase; 2) o adsorbato se difunde externamente, através do filme; 3) difusão ocorre no líquido, e 4) adsorção do soluto na superfície do adsorvente (LIMA, 2017).

A separação por adsorção se divide em três mecanismos diferentes, entre eles estão o mecanismo estérico, de equilíbrio e o cinético. No estérico, os materiais adsorventes constam com dimensões características onde permite que algumas moléculas entrem, barrando as demais. Os de equilíbrio, possuem diferentes características em diferentes sólidos, organizando diferentes adsorvatos de diferentes famílias onde são absorvidos. Já o cinético é baseado em difusividades diferentes entre as famílias dos poros adsorventes (NASCIMENTO *et al.* 2014).

Segundo Ribas (2016), a cinética do processo de adsorção depende muito das características físicas e químicas do material adsorvente e do adsorvato, tais como, propriedades estruturais do adsorvente (porosidade, área específica, e tamanho da partícula), propriedades do adsorvato, concentração do adsorvato na solução e interações existentes entre o adsorvato e o adsorvente.

Esta cinética de adsorção pode ser dividida em diferentes etapas, onde encontram-se a transferência de massa externa, difusão do poro e da superfície (NASCIMENTO *et al.* 2014). Estas fases podem ser vistas na Figura 4.

Figura 4 – Fases da cinética de adsorção



Fonte: Nascimento *et al.* (2014)

A primeira etapa da adsorção pode ser alterada pela concentração e agitação do adsorvato. Com isto é possível verificar que quando ocorre um aumento da concentração do soluto, se acelera a difusão da solução para a superfície.

Um dos fatores determinantes na adsorção é o equilíbrio da concentração do soluto nas fases fluida e sólida, na qual assemelha-se pouco ao sistema de equilíbrio entre o gás e o líquido.

Alguns modelos são propostos na literatura para descrever a cinética de adsorção, entre eles os mais utilizados estão o Pseudo-primeira-ordem, Pseudo-segunda-ordem, cinética de ordem geral e Elovich entre outros.

### 3.4.1.1 Pseudo-primeira-ordem

A Equação 1 foi um dos primeiros modelos propostos por Lagergren, baseando-se na capacidade do sólido e velocidade de adsorção do sistema sólido/líquido (RIBAS, 2016; HO *et al.* 2000; GULNAZ *et al.* 2005).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_1 - q_t) \quad (1)$$

em que  $k_1$  é descrito como a constante de adsorção de pseudo-primeira-ordem ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $q_1$  e  $q_t$  expressam respectivamente a capacidade máxima de adsorção inicial e final em ( $\text{mg/g}$ ).

### 3.4.1.2 Pseudo-segunda-ordem

O modelo de pseudo-segunda-ordem pode ser expresso conforme a Equação 2 (HO *et al.* 2000):

$$\frac{dq_t}{dt} = k (q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

em que  $k$  é descrito como a constante de adsorção de pseudo-segunda-ordem, expressa em ( $\text{g/mg.min}$ ),  $q_e$  e  $q_t$  expressam respectivamente a capacidade máxima de adsorção inicial e final em ( $\text{mg/g}$ ). Após a integração da Equação 2 se obtém-se a Equação 3:

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k dt \quad (3)$$

Integrando a Equação 3, com as seguintes condições de contorno  $t=0$  a  $t=t$  e  $q_t=q_t$ , se obtém-se a taxa integrada para a reação de pseudo-segunda-ordem,  $q_t$  e  $q_e$  expressam a quantidade de adsorvente por grama, no tempo e equilíbrio. A Equação 4, foi reorganizada (HO *et al.* 2021).

$$q_t = \frac{1}{\frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t} \quad (4)$$

A Equação 5 da taxa de adsorção,  $h$  expressa em ( $\text{g/mg.min}$ ).

$$h = kq_e^2 \quad (5)$$

As Equações 6 e 7, através das equações (4) e (5). Valores de  $q_e$  e  $k$  podem ser obtidos através da impressão do gráfico ( $t/q_t$ ) em função de  $t$ .

$$q_t = \frac{1}{\frac{1}{h} + \frac{1}{q_e}} \quad (6)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

### 3.4.1.3 Cinética de Ordem Geral

Para a obtenção da cinética de ordem geral, o processo de adsorção na superfície do adsorvente tem prioridade na etapa principal e está se encontra presente na taxa de adsorção. A concentração do adsorvato na solução e as mudanças de sítios que se encontram ativos na superfície do adsorvente durante o processo entram como foco também (RIBAS, 2016; GULNAZ *et al.*, 2005).

A lei da velocidade é aplicada na Equação 8, obtendo-se a expressão da taxa de adsorção (RIBAS, 2016).

$$\frac{dq}{dt} = K_N(q_e - q_t)^n \quad (8)$$

Segundo Ribas (2016),  $k_n$  é a constante da taxa de adsorção ( $h^{-1}(\text{g.mg}^{-1})n^{-1}$ );  $n$  é a ordem da adsorção com relação à concentração efetiva dos sítios de adsorção disponíveis na superfície do adsorvente;  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $q_t$  é a quantidade adsorvida a qualquer tempo  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

O número de sítios ativos pode ser obtido pela Equação 9.

$$\theta_t = 1 - \frac{q_t}{q_e} \quad (9)$$

A Equação 10 é para obter a taxa de adsorção em função de  $\theta_t$ .

$$\frac{d\theta_t}{dt} = -k\theta_t^n \quad (10)$$

$K$  pode ser definido por:

$$k = k_N(q_e)^{n-1} \quad (11)$$

Integrando a Equação 9, obtêm-se:

$$\int_t^\theta \frac{d\theta_t}{\theta_t^n} = \int_0^t dt \quad (12)$$

Resultando na Equação 13.

$$\frac{1}{1-n} [\theta_t^{n-1} - 1] = -kt \quad (13)$$

Rearranjando os termos tem-se as Equações 14 e 15, válidas para ordem zero  $n \neq 1$ .

$$\theta_t = [1 - k(1 - n) \cdot t]^{\frac{1}{(1-n)}} \quad (14)$$

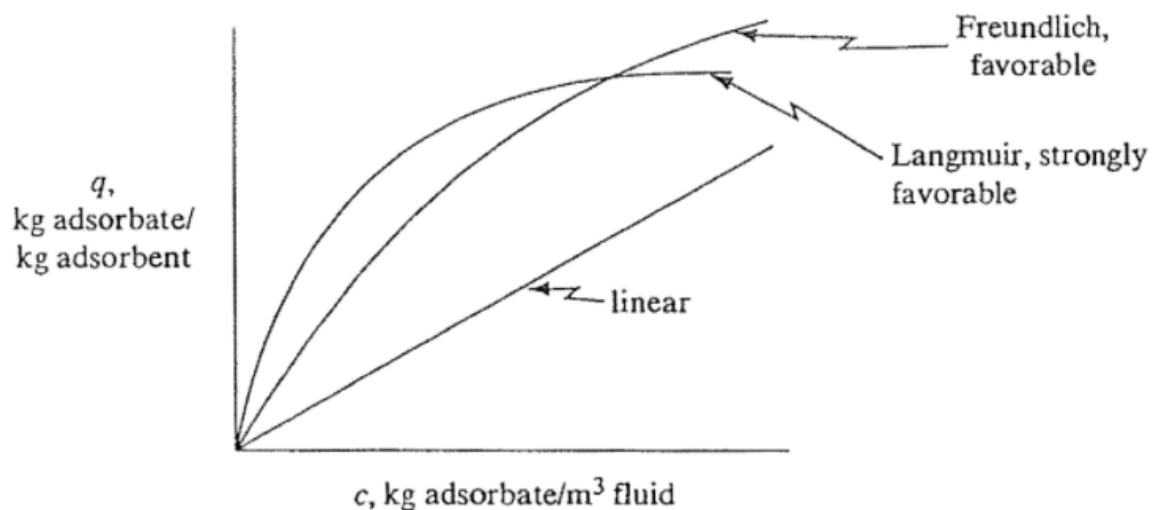
$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_N(q_e)^{n-1} \cdot t(n-1) + 1]^{1/(1-n)}} \quad (15)$$

### 3.4.2 Equilíbrio e Isotermas de Adsorção

Diferentes modelos vêm sendo propostos para descrever os processos de adsorção, entre eles os mais utilizados são: Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Redlich-Pseudo-primeira-ordem. De modo geral a isoterma de Langmuir é utilizada para processos de adsorção de monocamadas homogêneas, nas quais está ocorre em sítios específicos do processo (DEBRASSI *et al.* 2011).

Na Figura 5 é possível observar o comportamento das isotermas. A capacidade da solução é obtida através da isoterma de adsorção de equilíbrio. Na segunda etapa é determinante, principalmente no caso de adsorventes microporosos.

Figura 5 – Exemplos de algumas isotermas



Fonte: Geankoplis, (2013)

#### 3.4.2.1 Isotherma de Langmuir

A teoria proposta por Langmuir descreve a adsorção das moléculas de um determinado gás em superfícies metálicas. A equação isotérmica determina que a adsorção ocorre em regiões homogêneas específicas dentro do adsorvente e a mesma também possui aplicações viáveis para outros processos da adsorção em monocamada que é a cobertura do adsorbato presente na superfície externa do adsorvente (WONG *et al.* 2008).

A isoterma é representada pela Equação 16.

$$q_e = \frac{k_L c_e}{1 + a_L c_e} \quad (16)$$

Onde  $k_L$  e  $a_L$  são as constantes da isoterma de Langmuir e  $c_e$  é a concentração de sorbato da fase aquosa no equilíbrio.

Linearizando a Equação 17 e rearranjando, obtém-se a Equação 17:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{k_L} + \frac{a_L}{k_L} C_e \quad (17)$$

### 3.4.2.2 Isoterma de Freundlich

Freundlich desenvolveu uma equação empírica para sistemas heterogêneos e a expressão é caracterizada pelo fator de heterogeneidade (WONG *et al.* 2008).

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (18)$$

Em que  $k_F$  é constante de Freundlich e  $c_e$  a concentração de sorbato de fase líquida em equilíbrio.

Linearizando a Equação 19 e rearranjando, obtém-se a Equação 20:

$$\ln(q_e) = \ln(k_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (19)$$

### 3.4.2.3 Isoterma de Redlich e Peterson

Esta equação incorpora três parâmetros transformando em uma isoterma empírica. A mesma combina partes das equações de Langmuir e Freundlich, tornando o mecanismo de adsorção híbrida, impossibilitando a adsorção ideal na monocamada (WONG *et al.*, 2008).

$$q_e = \frac{k_R c_e}{1 + a_R c_e^\beta} \quad (20)$$

Onde  $k_R$  e  $a_R$  são constantes da isoterma de Redlich e Peterson,  $c_e$  é a concentração de sorbato de fase líquida em equilíbrio e  $\beta$  é o expoente que está entre 1 e 0.

Reorganizando os termos da Equação 21, encontra-se a seguinte expressão:

$$K_R \frac{c_e}{q_e} - 1 = a_R C_e^\beta \quad (21)$$

## 3.5 Diclofenaco sódico

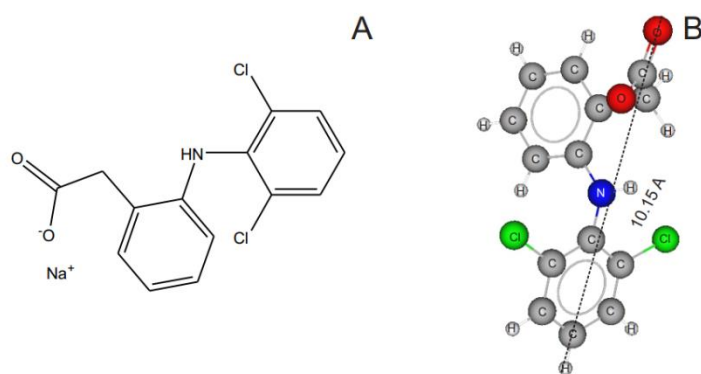
O diclofenaco sódico é um anti-inflamatório, não esteroide e atua como inibidor. Suas atividades analgésicas e anti-inflamatória se baseiam em prevenções de sínteses metabólicas. É



um composto que possui alta toxicidade aguda dentro a sua classe (SIGMA-ALDRICH, 2021; ÁLVAREZ *et al.* 2015; PRIGOL, 2018).

Devido a eco toxicidade e baixa remoção em estações de tratamento de esgotos este composto foi incluído na Lista de Contaminantes Prioritários da União Europeia, regulamentada pela Diretiva 2013/39/EU (ÁLVAREZ *et al.* 2015). Na Figura 6 consta a estrutura molecular do composto DFC, derivado do ácido fenilacético. Já no Quadro 2 é possível observar dados do mesmo, tais como a fórmula molecular e massa molar.

Figura 6 – Estrutura molecular do diclofenaco sódico



Fonte: Sigma-aldrich, (2021)

Quadro 2 – Formula molecular e massa molar do DFC

Fórmula Molecular	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$
Massa Molar	294,05 g/mol

Fonte: Prigol (2018)

### 3.6 Estado da arte do diclofenaco sódico

O Quadro 3 apresenta alguns dos estudos reportados da literatura a respeito da adsorção do fármaco diclofenaco sódico, empregando carvão ativado de diferentes fontes.

Quadro 3 – Avanços do emprego de carvão ativado para remoção de DFC

Autor	Avanços
de Franco <i>et al.</i> (2018); Prigol (2018); Dembogurski (2019)	Uso de carvão granular comercial em processo em batelada, incluindo estudos de determinação de condições experimentais favoráveis com efluente simulado

Graboski <i>et al.</i> (2021)	Utilização do carvão ativado produzido a partir de resíduos de couro curtido ao cromo (III) em processo em batelada, analisando parâmetros como pH, tempo de residência entre outros e com efluente simulado
-------------------------------	--

Fonte: Autora (2021)

No Quadro 3 é possível analisar estudos dos avanços dos anos de 2018 a 2021 em ensaios de adsorção em batelada com o emprego do carvão ativado para a remoção do fármaco DFC. Estes abordam metodologias com carvões comerciais, com exceção de Graboski *et al* (2021) que o mesmo foi produzido a partir de resíduos do couro.

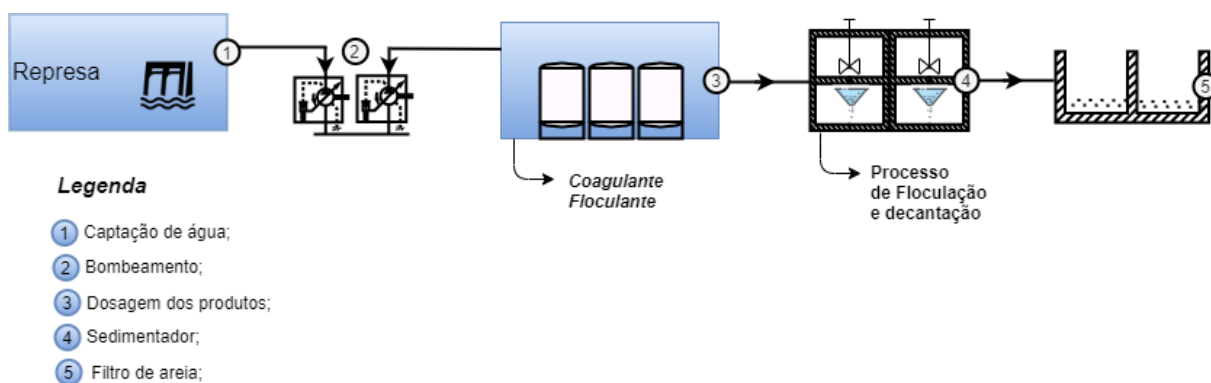
Atualmente a literatura na área da presente proposta de pesquisa é escassa, o que contribui com a justificativa de desenvolvimento do trabalho. Ainda, não foram encontrados trabalhos sobre a remoção do DFC utilizando carvão ativado produzido a partir de lodo de estação de tratamento de água

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Matéria-prima

A matéria-prima utilizada na produção do carvão foi cedida por uma empresa privada do ramo alimentício, localizada em Bagé-RS. A Figura 7 ilustra a unidade de tratamento de afluentes (ETA), em que o lodo que foi coletado para a produção do carvão ativado é proveniente do tanque de sedimentação.

Figura 7 – Ilustração da estação de tratamento de afluentes da empresa



Fonte: Autora (2022)

O anti-inflamatório diclofenaco sódico foi adquirido na forma de pó em farmácia local, caracterizado por possuir elevada pureza.

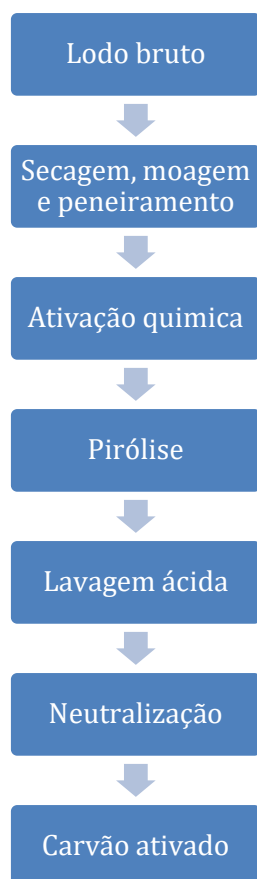
### 4.2 Produção do carvão ativado e caracterização

A amostra de lodo bruto do tanque de sedimentação da ETA foi submetida a diferentes etapas para a produção do carvão ativado (CA). As etapas podem ser visualizadas na Figura 8, onde a amostra foi seca através da estufa em temperatura de 65°C por 48 h. O material desidratado foi moído com o auxílio de um moinho analítico, seguido de separação granulométrica das partículas com a técnica de peneiramento em agitador de peneiras eletromagnético. Nesta etapa foram padronizadas e separadas as partículas com diâmetros inferiores a 495 µm (KULMAN, 2019).

Na produção do Carvão Ativado (CA) o pó do lodo foi submetido à ativação química, com a adição dos reagentes Cloreto de Zinco ( $ZnCl_2$ ) e Hidróxido de Cálcio ( $Ca(OH)_2$ ). Neste procedimento a intenção foi com que a amostra se tornasse uma pasta que foi novamente

submetida ao processo de secagem a 65 °C por 48 h. Com a nova desidratação, o material foi pirolisado em uma temperatura de 550 °C com atmosfera do fluido nitrogênio. Concluído esse processo, realizou-se uma lavagem ácida para a retirada de compostos inorgânicos remanescentes presentes na amostra. A lavagem foi feita com Ácido Clorídrico (HCl) em concentração 6 M no período de 12 h. Ainda como etapa de finalização foi realizada a neutralização com água em temperatura de 90 °C com lavagens sucessivas e o auxílio de uma bomba a vácuo para filtração. A Figura 9 apresenta as etapas descritas no procedimento de produção do CA.

Figura 8 – Etapas de produção do CA.



Fonte: Autora (2022)

O carvão ativado obtido foi caracterizado através de análises de picnometria gasosa para determinação de massa específica real, área superficial específica através do equipamento BET (Brunauer, Emmett e Teller) utilizando o Quantachrome Instruments (modelo NOVA 4200e), análises térmicas por termogravimetria (TGA) SHIMADZU TGA 50 e morfologia através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Carl Zeiss, EVO MA10).

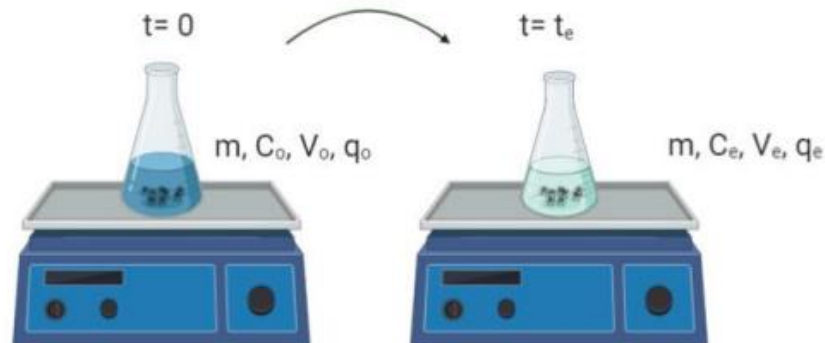
#### 4.4 Estudo da adsorção em batelada

Testes preliminares de adsorção em batelada foram realizados para a determinação do potencial de uso do carvão ativado para remover o fármaco DFC presente em fase líquida. A Figura 9 ilustra como os ensaios ocorreram e os parâmetros avaliados.

Os ensaios de adsorção sólido-líquido foram realizados com base em Valério Filho, (2021) através do contato da massa de adsorvente com a fase líquida contendo o adsorbato. A mistura foi submetida a agitação em *shaker* por 120 min a 120 rpm. Após, as fases foram separadas por centrifugação a 3000 rpm por 10 min. A concentração remanescente de contaminante presente em fase líquida foi quantificada por espectrofotômetro UV-Visível no comprimento de onda de 278 nm.

Para a obtenção da curva de calibração do Diclofenaco Sódico (DFC) utilizou-se soluções de concentração na faixa de 3 ppm a 60 ppm. As absorbâncias foram realizadas em um espectrofotômetro UV visível, no comprimento de onda de 278 nm.

Figura 9 – Ensaio da adsorção em batelada



Fonte: Valério Filho (2021).

Para avaliar o processo de adsorção foram utilizadas as Equações 22 e 23, que representam o percentual de remoção e a capacidade de adsorção do carvão ativado, respectivamente:

$$R = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (22)$$

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m_{ad}} \quad (23)$$

Para estudar o efeito dos parâmetros da adsorção na remoção e capacidade de adsorção foram realizados experimentos variando condições do processo. As faixas avaliadas foram entre 4,8 e 11 para o pH da solução inicial, 30 e 60 ppm de concentração da solução inicial e 1 a 7

g/L de dosagem de adsorvente. Após esses procedimentos foram realizados ensaios para a determinação da cinética da adsorção e da isoterma de equilíbrio.

Para a cinética de adsorção foram utilizadas 12 amostras em duplicata. As amostras foram colocadas em mesa agitadora em diferentes tempos de contato (0, 3, 5, 10, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180 e 240 min) a 150 rpm. Posteriormente, foram centrifugadas por 10 min a 3000 rpm e medidas as absorvâncias em espectrofotômetro UV-Vis. Já no ensaio de isoterma foram utilizadas diferentes concentrações de solução do diclofenaco sódico (10, 30, 60, 80, 100 e 200 mg/L), com mesma dosagem de adsorvente e procedimento indicado anteriormente.

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de Pseudo primeira ordem, Pseudo segunda ordem e Elovich. Para as isotermas se usou os modelos de Freundlich, Langmuir, Sips e Redlich-Peterson. Para verificar a qualidade dos ajustes observou-se os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e chi-quadrado ( $\chi^2$ ).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do carvão ativado

Os resultados da caracterização constam na Tabela 1, onde a mesma apresenta as características como área superficial ( $S_{BET}$ ), volume total do poro ( $V_t$ ), diâmetro do poro ( $D_p$ ) e a massa específica ( $\rho$ ) do carvão ativado.

Tabela 1 – Propriedades físicas do carvão ativado.

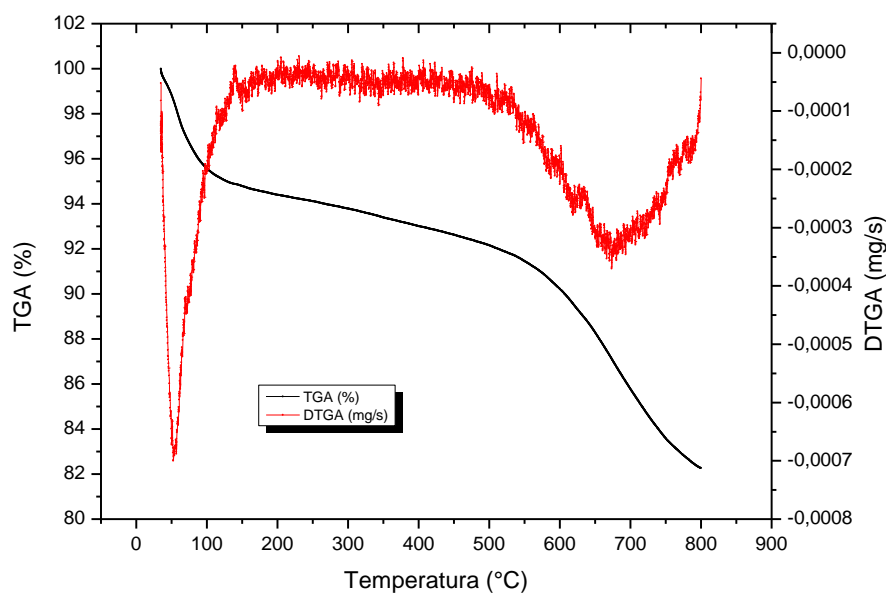
$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_t$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$D_p$ (nm)	$\rho$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )
431,9	0,186	22,61	$2,0991 \pm 0,0007$

Fonte: Autora (2022)

Observa-se que o diâmetro médio dos poros é 22,61 nm, o que classifica o adsorvente como mesoporoso. Wang *et al.* (2007) e Valério Filho *et al.*, (2021) produziram também carvões através do lodo de uma ETA, caracterizando os adsorventes como mesoporosos. O resultado obtido para área superficial específica foi próximo ao relatado por Valério Filho *et al.* (2021), com  $S_{BET}$  de  $582,00 m^2 \cdot g^{-1}$ ,  $V_t$  de  $0,439 cm^3 \cdot g^{-1}$  e  $\rho$  de  $2,2357 g \cdot cm^{-3}$ .

A Figura 10 ilustra o resultado da análise de degradação térmica.

Figura 10 – Curvas de TGA e DTGA



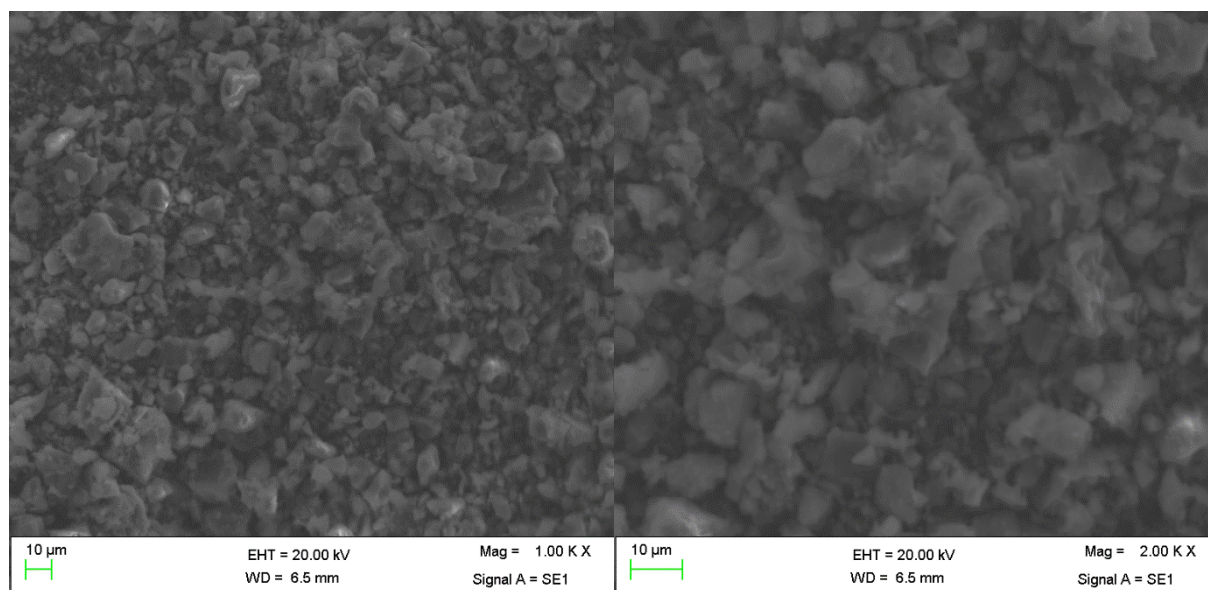
Fonte: Autora (2022)

De acordo com os resultados foram observados dois picos de perda de massa até aproximadamente 800°C, próximo a 18% da degradação térmica, sendo esse satisfatório, justificando-se com a presença de umidade e com a degradação da matriz carbonácea. A degradação da umidade remanescente pode ser observada próxima de 25°C a 105°C nos dados do TGA, já com o maior pico de massa se pode observar em cerca de 50°C através dos dados do DTGA.

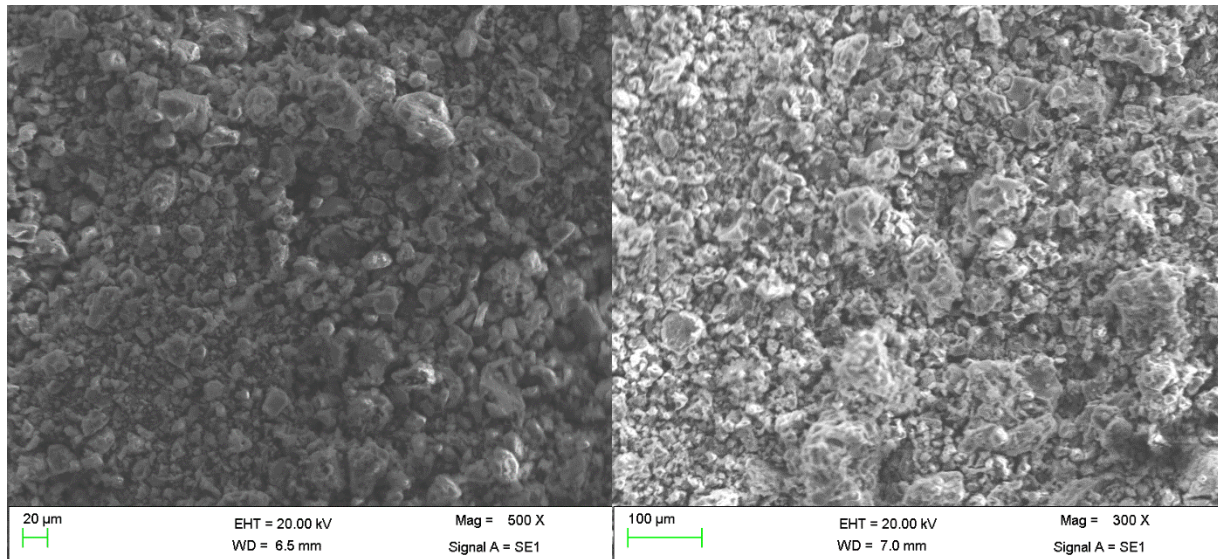
O desgaste da matriz carbonácea é possivelmente devido ao tratamento da lavagem ácida do carvão. Lima (2015) observou no estudo do carvão ativado de resíduos de *tectona grandis* perdas de massa, variando o agente de ativação do processo e constatou que entre 600 e 700°C há perdas de massa consideráveis para carvões ativados com CO<sub>2</sub>, NaCl e ZnCl<sub>2</sub>.

A Figura 11 apresenta a micrografia do carvão obtido, em que se pode observar uma superfície homogênea e rugosa, que pode ser atribuída a sequência de tratamentos que foram realizados, ressaltando que a lavagem ácida altera a morfologia do material, o que contribui para a formação da estrutura porosa (REIS *et al.* 2015).

Figura 11 – Micrografia do CA com 300 até 2000 x.





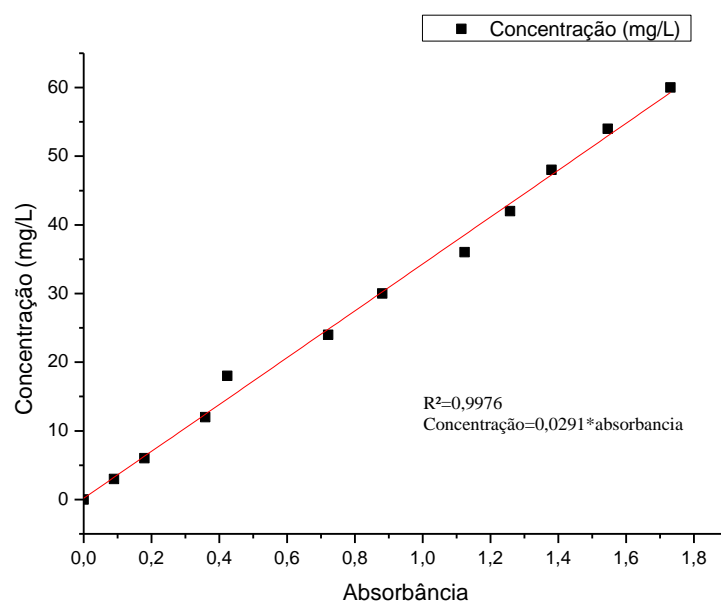


Fonte: Autora (2022)

## 5.2 Análise do potencial de adsorção

Para quantificar o fármaco presente em fase líquida foi construída uma curva de calibração, retratada através da concentração na fase líquida em função da absorbância média, que pode ser visualizada na Figura 12. A curva de calibração apresentou um elevado coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,9976 demonstrando uma correlação considerável.

Figura 12 – Curva de calibração do DFC



Fonte: Autora (2022)

Os resultados dos ensaios preliminares para verificar o potencial de aplicação do carvão ativado produzido na remoção de DFC encontram-se nas Tabela 2 e 3, em que foram avaliados parâmetros como pH, dosagem do adsorvente e diferentes concentrações da solução inicial.

Tabela 2 – Capacidade de adsorção de DFC utilizando concentração inicial de 30 ppm.

<b>pH</b>	<b>Dosagem (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>C (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>q (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Remoção (%)</b>
4,8	1	8,961±0,068	21,039±0,068	70,129±0,228
4,8	3	0,845±0,045	9,718±0,015	97,184±0,152
4,8	5	0,736±0,005	5,853±0,015	97,631±0,019
4,8	7	0,685±0,114	4,188±0,016	97,717±0,380

Fonte: Autora (2022)

Tabela 3 – Capacidade de adsorção de DFC utilizando concentração inicial de 60 ppm.

<b>pH</b>	<b>Dosagem (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>C (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>q (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Remoção (%)</b>
5,2	1	35,291±1,547	31,147±1,547	46,881±2,3285
5,2	3	4,035±0,462	20,801±0,154	93,926±0,696
5,2	5	1,843±0,005	12,919±0,001	97,225±0,009
5,2	7	2,465±1,358	9,139±0,194	96,288±2,044
11	1	53,054±0,496	13,385±0,496	20,146±0,747
11	7	3,813±0,125	8,947±0,017	94,261±0,189

Fonte: Autora (2022)

Foi possível analisar que em pH próximo ao neutro se encontram os melhores resultados, com maior remoção do contaminante, quando comparado em pHs básicos. Lonappan *et al.* (2018), em suas análises reportaram maior viabilidade da remoção do contaminante em pH ácido, relacionado com a atração eletrostática do diclofenaco sódico com carregamento negativo e o exterior positivo do carvão ativado. Ainda, literaturas reportaram que análises feitas em pH ácido precipitaram, ocasionando erro nas quantificações do componente em fase líquida (PRIGOL, 2018; LONAPPAN *et al.* 2018).

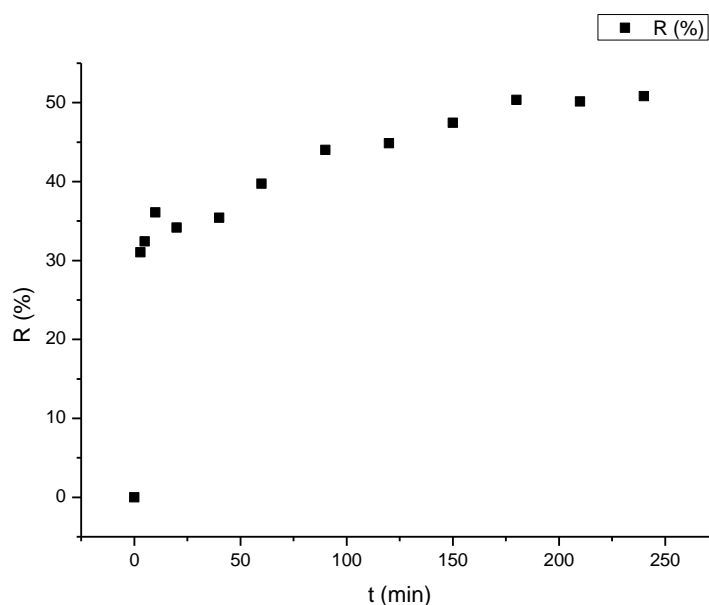
Foi observado também o efeito da dosagem do adsorvente, atribuído ao aumento da área e a disponibilidade de mais sítios de adsorção (NAZARI *et al.* 2016). Escolheu-se trabalhar

com a dosagem de sólido adsorvente de 3g/L, chegando a um percentual máximo de remoção de até 97% nessas condições. As condições foram escolhidas a partir de testes preliminares.

#### 5.4 Cinética de adsorção

Os resultados da cinética de adsorção com diclofenaco sódico estão representados na Figura 13. Os ensaios foram realizados com concentração inicial de 60 ppm, pH de 5,2 e dosagem de adsorvente de 3 g/L.

Figura 13 – Resultados da remoção de DFC durante cinética de adsorção



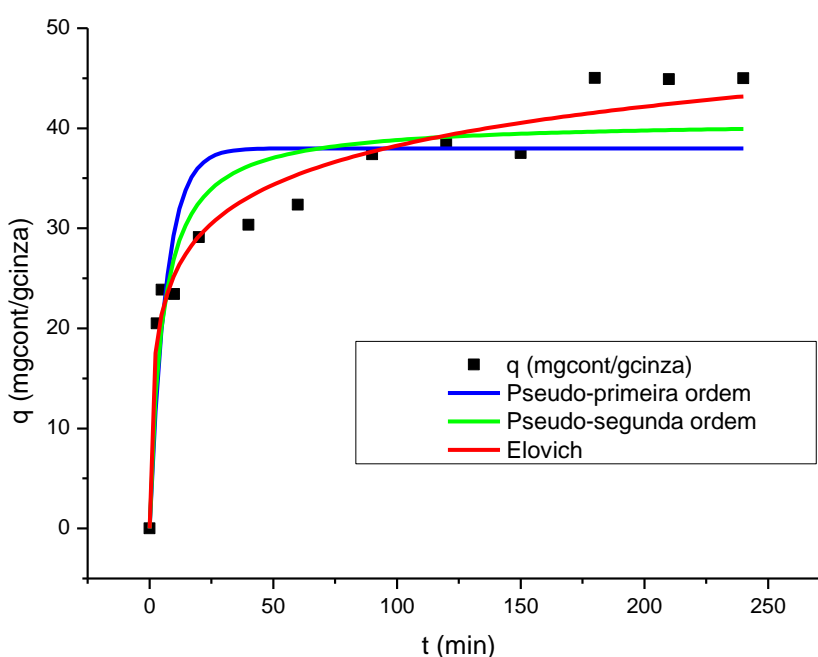
Fonte: Autora (2022)

Se pode observar resultados satisfatórios, onde o percentual de remoção foi aumentando ao longo do tempo, conforme se estabilizou com o tempo, chegando ao equilíbrio. O equilíbrio foi atingido em torno de 175 min e aconteceu quando a concentração de DFC em fase líquida e a concentração adsorvida em fase sólida não apresentam alterações significativas. Observando outros trabalhos pode-se notar que Prigol (2018), avaliou o potencial de remoção de diclofenaco sódico de soluções aquosas através de carvão comercial, obtendo um percentual de 80,3% de remoção do poluente. Kulman (2019) obteve resultados superiores quando analisou o potencial de remoção de azul de metileno através de um carvão ativado produzido do lodo de uma ETA, constatando o percentual de remoção superior a 90%. Valério Filho (2021) obteve em suas análises preliminares usando carvão de lodo um percentual de remoção do azul de metileno

próximo de 100%. Entretanto, no presente trabalho a intenção foi verificar o potencial de aplicar um novo adsorvente na remoção do contaminante emergente DFC, considerando a faixa de 50 % de remoção um resultado promissor.

Na Figura 14 é possível observar os dados das cinéticas de adsorção, representados pela variação da capacidade de adsorção. Ainda, é possível observar os ajustes dos modelos aos dados experimentais e na Tabela 4 estão apresentados os dados resultantes desses ajustes.

Figura 14 – Resultados da capacidade de adsorção durante cinética de adsorção



Fonte: Autora (2022)

Tabela 4 – Parâmetros dos modelos de cinética

Modelo	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Elovich
Parâmetro	$q_1 = 37,9943$ $k_1 = 0,1515$	$q_e = 40,77456$ $k_2 = 0,00493$	$\alpha_{rp} = 49,89584$ $\beta_{rp} = 0,9683$
$R^2$	0,7999	0,8878	0,89289
$X^2$	34,738	19,4720	5,4938

Fonte: Autora (2022)

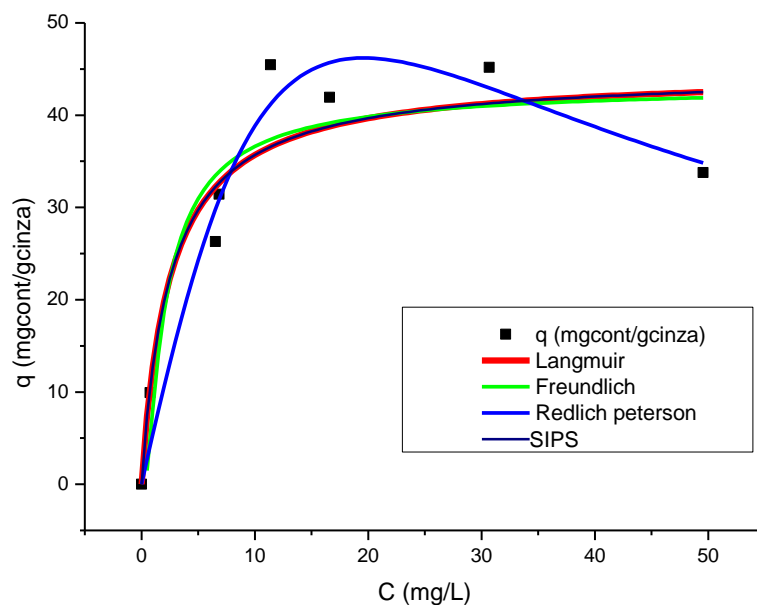
Observando a Figura 14 e a Tabela 4 é possível analisar que o modelo de Elovich foi o melhor que se ajustou aos dados, com o maior coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,89289 e menor qui-quadrado ( $X^2$ ) de 5,4938. Dörtzbacher (2020) estudou a adsorção de fármacos anti-

hipertensivos através do bagaço de malte como adsorvente, também atribuindo ao modelo de Elovich o ajuste satisfatório na cinética de adsorção do fármaco Besilato de anlodipino. O modelo de Elovich costuma ser aplicado para ensaios em que a adsorção é caracterizada pela quimissorção ativada, ou seja, quando a mesma forma ligações entre a superfície e o adsorbato (SILVA, 2019).

### 5.5 Isoterma de adsorção

Os resultados obtidos na determinação da isoterma de equilíbrio constam na Figura 15, em que se observa a capacidade de adsorção em função da concentração no equilíbrio, juntamente com os ajustes dos modelos estudados. Na Tabela 5 estão apresentados os dados resultantes dos ajustes aos modelos de isoterma.

Figura 15 – Capacidade de adsorção em função da concentração no equilíbrio das isotermas



Fonte: Autora (2022)

Tabela 5 – Parâmetros dos modelos das isotermas

<b>Modelo</b>	<b>Langmuir</b>	<b>Freundlich</b>	<b>Redlich-Peterson</b>	<b>SIPS</b>
Parâmetro	$q_{\max} = 41,66145$	$c_e = 0,28304$	$\alpha_{rp} = 0,6085$	$k_s = 0,39755$
	$k_L = 0,2793$	$k_F = 39,2834$	$\beta_{rp} = 0,931$	$q_{ms} = 44,65603$
$R^2$	0,9012	0,8723	0,9056	0,8881
$X^2$	32,2892	41,7445	36,89533	36,2062

Fonte: Autora (2022)

Na Tabela 5 se pode observar que os modelos de Langmuir e Redlich-Peterson apresentam valores satisfatórios para o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e qui-quadrado ( $X^2$ ).

A teoria envolvida nesses modelos ocorre de forma diferente. Langmuir sugere que a adsorção ocorre em monocamada, ou seja, a taxa de adsorção é proporcional. Já Freundlich implica na distribuição de energia para os sítios de adsorção, em especial do tipo exponencial, e não uniforme como o modelo de Langmuir, pois a adsorção ocorre em multicamada. Redlich-Peterson pode ser aplicada a sistemas homogêneos e heterogêneos, pois envolve características de Langmuir e de Freundlich. O ajuste de Sips permite deduzir se a adsorção ocorre em uma monocamada, pois é uma combinação de Langmuir e Freundlich de forma que varia conforme a concentração do adsorvato, em concentrações elevadas o modelo prevê a capacidade de remoção em monocamada, característica da isoterma de Langmuir, já em baixas concentrações a equação se reduz a Freundlich, de forma que contorna a limitação de adsorvato. (NASCIMENTO et al. 2014; SILVA, 2019; DEMBOGURSKI, 2019).

## 6 CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos é possível afirmar que a produção e caracterização do carvão ativado obtido de resíduo de uma estação de tratamento de efluentes é viável, sendo que esse apresentou características favoráveis para ser utilizado como adsorvente na remoção do DFC.

O adsorvente produzido apresentou área superficial específica de 431,9 m<sup>2</sup>/g, massa específica de 2,0991 g/cm<sup>3</sup> e classificação e tamanho de poros como mesoporos. As análises térmicas (TGA/DTGA) apresentaram picos relacionados com a presença de umidade e com a degradação da matriz carbonácea. A micrografia (MEV) do CA se apresentou uma superfície homogênea e rugosa.

Conforme os ensaios de adsorção se determinou fixar a dosagem em 3 g/L e concentração inicial de 60 ppm, atingindo um percentual de remoção máximo de 93% com pH próximo ao neutro. A cinética da adsorção demonstrou que conforme o tempo de ensaio aumenta, maior é taxa de remoção de DFC. O modelo que melhor se ajustou foi o de Elovich, enquanto que para a isoterma de equilíbrio o modelo de Freundlich-Peterson que melhor se adequou.

Com isso os resultados desse estudo demonstram a viabilidade da utilização da amostra de lodo de uma estação de tratamento de afluentes como matéria prima na produção de um viável adsorvente, agregando o mesmo para estudos futuros e produção em maior escala.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se que para os trabalhos futuros sobre este tema sejam abordados os seguintes itens:

- a) Realizar uma comparação da adsorção do DFC com outros adsorventes;
- b) Realizar o estudo e análise com outros contaminantes;
- c) Realizar outras análises como MEV, FTIR e FRX;
- d) Realizar outros tratamentos químicos para a produção do CA;



## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA. **Anuário traz dados de mercado sobre medicamentos controlados.** [S. l.], 19 jul. 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2021/anuario-traz-dados-de-mercado-sobre-medicamentos-controlados>. Acesso em: 20 set. 2021.

ÁLVAREZ, S.; RIBEIRO, R.S.; GOMES, H.T.; SOTELO, J.L.; GARCÍA, J. (2015). Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 95, p. 229–238, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.11.001>>. Acesso em: 22 de set. 2021.

ARAUJO, L.; WILD, J.; VILLA, N.; CAMARGO, N.; CUBILLAN, D.; PRIETO, A. **Determination of anti-inflammatory drugs in water samples, by in situ derivatization, solid phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry**, Talanta, v. 75, n. 1, p. 111–5. Disponível em: <https://10.1016/j.talanta.2007.10.035>. Acesso em: 20 jun. 2021.

BANDEIRA, A. A.; ESQUERRE, K. R.; BORGES, R. B. A. Regulamentação sobre o tratamento e a disposição final de efluentes industriais: avaliação do gerenciamento de efluentes no Polo Industrial de Camaçari – Estado da Bahia. **Revista Direito Ambiental e Sociedade**, v. 8, n. 2, p. 121 – 148, 2018. Disponível em: A regulamentação sobre o tratamento e a disposição final de efluentes industriais: avaliação do gerenciamento de efluentes no Polo Industrial de Camaçari, estado da Bahia. | Bandeira | Revista Direito Ambiental e Sociedade (ucs.br). Acesso em: 18 jun. 2021.

BAO, A., ZOUA, J. **Analysis of spatiotemporal changes of the human-water relationship using water resources constraint intensity index in Northwest China.** Ecological Indicators, 84 (2018), 119-129. Disponível em: <https://10.1016/j.ecolind.2017.08.056>. Acesso em: 4 agos. 2021.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M.; Fármacos no meio ambiente; **Quim. Nova**, 2003, 26, 523-30. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000400015>. Acesso em: 20 jun. 2021.

BOGER, B. *et al.* Micro-poluentes emergentes de origem farmacêutica em matrizes aquosas do Brasil – uma revisão sistemática. **Ciência e natureza**, Santa Maria, v. 37, n. 4, p. 725-739, 16 set. 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/105902/2179460X18174>. Acesso em: 16 set. 2021.

BONETTO, L. R. **Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã.** 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ucs.br/xmlui/handle/11338/1232?show=full>. Acesso em: 7 agos. 2021.

CARVALHO, A. C. C. de. **A presença de fármacos e cafeína em água superficial e destinada ao consumo humano.** 2020. Tese de mestrado-Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública para obtenção do título de Doutora em Ciências, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/T.6.2021.tde-27012021-150527>. Acesso em: 8 set. 2021.

COLAÇO, R. G. **Determinação de diclofenaco e ibuprofeno em matrizes aquosas por EFS-CLAE-UV**. Universidade Federal Do Paraná. Setor De Ciências Da Saúde. Programa De Pós - Graduação Em Ciências Farmaceuticas, 2013. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/30492/R%20%20D%20%20ROSANGEL A%20COLACO.pdf?sequence=1>. Acesso em: 8 set. 2021.

CUNHA, D. L. ; SILVA, S. M. C. ; BILA, D. M. ; OLIVEIRA, J. L. M. ; SARCINELLI, P. N. ; LARENTIS, A. L. **Regulamentação do estrogênio sintético 17 $\alpha$  etinilestradiol em matrizes aquáticas na Europa, Estados Unidos e Brasil**. Cadernos de Saude Publica, 2016, Vol.32(3). Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0102-311X00056715>. Acesso em: 10 agos. 2021.

DE FRANCO, M. A. E. *et al.* Adsorção de diclofenaco sódico em carvão ativado granulado por processo em batelada. **6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente**, Bento Gonçalves – RS, Brasil, 12 maio 2018. Disponível em: [https://siambiental.ucs.br/congresso/getArtigo.php?id=446&ano=\\_sexto](https://siambiental.ucs.br/congresso/getArtigo.php?id=446&ano=_sexto). Acesso em: 16 set. 2021.

DEBRASSI, A., LARGURA, M. C. T., RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados, **Quimica Nova**, v. 34, n. 5, pp. 764–770, 2011. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/Vy8jxLSSjsfTkvXZRkbg4fQ/?format=pdf>. Acesso em 10 de agos de 2021.

DEMOGURSKI, L. D. S. **Remoção dos poluentes emergentes paracetamol e diclofenaco sódico por adsorção em carvão ativado em pó**. 2019. Trabalho de conclusão de curso - Universidade Federal do Rio Grande do Sul Escola de Engenharia Departamento de Engenharia Química, [S. l.], 2019. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/200312> . Acesso em: 16 set. 2021.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E, T, G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos, IQSC, 2012. Disponível em: GabrielaBuenoDenari\_Revisado\_Anexo.pdf (usp.br). Acesso em 31 de jan de 2022.

DÖRTZBACHER, GABRIEL F. **Remoção de fármacos anti-hipertensivos em soluções aquosas utilizando carvão ativado produzido a partir do bagaço de malte**. 15/11/2020. Dissertação de mestrado (Mestre em Processos Químicos e Biotecnológicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná Câmpus Toledo, [S. l.], 04/9/2020. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/24619/1/farmacocarvaotivadomalte.pdf>. Acesso em: 22 fev. 2022.

FALQUETO, Elda ; KLIGERMAN, Débora Cynamon. Diretrizes para um programa de recolhimento de medicamentos vencidos no Brasil. **Ciência & saúde coletiva**, March 2013, Vol.18(3), pp.883-92. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1413-81232013000300034>. Acesso em 22 agos. 2021.

GEISSEN, V. et al. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3 p. 57–65, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>. Acesso em: 10 agos. 2021.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**, Prentice-Hall International, 1993.

GRABOSKI, J. *et al.* Adsorção de Diclofenaco de sódico por carvão ativado obtido a partir de resíduos de couro curtido ao cromo (III). **WENDEQ**, [S. l.], p. 1-7, 9 jul. 2021. Disponível em: [353247969\\_ADSORCAO\\_DE\\_DICLOFENACO\\_DE\\_SODIO\\_POR\\_CARVAO\\_ATIVA\\_DO\\_OBTIDO\\_A\\_PARTIR\\_DE\\_RESIDUOS\\_DE\\_COURO\\_CURTIDO\\_AO\\_CROMO\\_III](#). Acesso em: 16 set. 2021.

GULNAZ, O. ; SAYGIDEGER, S. ; KUSVURAN, E. **Study of Cu (II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetics study**. ELSEVIER, [S. l.], p. 1-8, 6 jan. 2005. Disponível em: Estudo da biosorção de Cu (II) por lodo ativado seco: efeito do ambiente físico-químico e estudo cinético - ScienceDirect. Acesso em: 10 agos. 2021.

IDE, A. H. **Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal no Rio Iguaçu e seus afluentes**. 2014. 118 f. Dissertação de mestrado – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2014. Disponível em: [CT\\_PPGCTA\\_M\\_Ide, Alessandra Honjo\\_2014.pdf](#) (utfpr.edu.br). Acesso em: 2 set. 2021.

KULMAN, R. X. **Produção, Caracterização e aplicação de carvão ativado a partir de Lodo de Estação de tratamento de Tratamento de Água**. 2019. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2019. Disponível em: [Raíssa Xavaré Kulman - 2019.pdf](#) (unipampa.edu.br)>. Acesso em: 16 set. 2021.

LANCHOTE, V.; BONATO, P.; **Water Air Soil Pollut.** 2000, 118, 329. Acesso em: 21 jan. 2022.

LIMA, D. R. **Adsorção do Corante verde malaquita utilizando palha de milho modificada por ultrassom**. 2017. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Santa Maria Centro de Tecnologia Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Santa Maria. Disponível em: Adsorção do corante verde malaquita utilizando palha de milho modificada por ultrassom | Manancial - Repositório Digital da UFSM. Acesso em: 16 set. 2021.

LIMA, RAFAELI V. D. **Carvão Ativado de Resíduos de Tectona grandis**. Dissertação de mestrado (Mestre em em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, [S. l.], 2015. Disponível em: [http://repositorio.ufla.br/jspui/bitstream/1/9807/2/DISSERTA%C3%87%C3%83O\\_Carv%C3%A3o%20ativado%20de%20res%C3%ADduos%20de%20Tectona%20grandis.pdf](http://repositorio.ufla.br/jspui/bitstream/1/9807/2/DISSERTA%C3%87%C3%83O_Carv%C3%A3o%20ativado%20de%20res%C3%ADduos%20de%20Tectona%20grandis.pdf). Acesso em: 26 fev. 2022.

LONAPPAN, L.; ROUISSI, T.; KAUR BRAR, S.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. *Bioresource Technology*, v. 249, p. 386–394. n. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.039>. Acesso em: 16 fev. 2022.

MACCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Petter. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5. ed. New York: McGraw Hill, 1993.

MIZUKAWA, Alinne.; **Avaliação de contaminantes emergentes na água e sedimento na bacia do Alto Iguaçu/Pr**, Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 166 p. 2016. Disponível em: R - T - ALINNE MIZUKAWA.pdf (ufpr.br). Acesso em: 10 set. 2021.

MONTAGNER, C. C.; VIDALA, C.; ACAYABAB, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, São Paulo, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>. Acesso em: 22 set. 2021.

NASCIMENTO, Ronaldo F. D; DE LIMA, Ari Clecius A.; VIDAL, Carla B.; MELO, Diego D. Q.; RAULINO, Giselle S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Editora UFC, 2014. 258 p. ISBN 978-85-7485-186-0. Acesso em: 16 set. 2021.

NAZARI, G.; ABOLGHASEMI, H.; ESMAIELI, M. Batch adsorption of cephalexin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 357–365, 2016. Disponível em: 10.1016/j.jtice.2015.06.006. Acesso em: 07 fev. 2022.

PIRES, A. I. V. F. **Adsorção de Atenolol em carvão ativado, nanofibras e nanotubos de carbono**. 2009. Tese de mestrado-Universidade do Porto (FEUP), [S. l.], 2009. Disponível em: <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/58845/1/000136266.pdf>. Acesso em: 10 set. 2021.

PRIGOL, G. S. **Adsorção de Diclofenaco Sódico em Carvão Ativado**. 2018. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Federal do Rio Grande do Sul de Engenharia Química, Porto Alegre, Julho de 2018. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/182404/001074452.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 16 set. 2021.

RATAYCZYK, Ana Carolina F. **Avaliação toxicológica do ibuprofeno utilizando Euglenas gracilis E Daphnia magna**. 2019. Dissertação de mestrado (Pós-Graduação em Saúde e Meio Ambiente da Universidade da Região de Joinville – Univille.) - Universidade da Região de Joinville – Univille. Disponível em: [https://www.univille.edu.br/account/ppgsma/VirtualDisk.html/downloadDirect/1623138/Dissertacao\\_Final\\_Ana\\_Carolina\\_Fritz\\_Ratayczyk.pdf](https://www.univille.edu.br/account/ppgsma/VirtualDisk.html/downloadDirect/1623138/Dissertacao_Final_Ana_Carolina_Fritz_Ratayczyk.pdf). Acesso em: 21 agos. 2021.

RODRÍGUEZ, I.; CARPINTEIRO, J.; QUINTANA, J. B.; CARRO, a. M.; LORENZO, R. a.; CELA, R. Solid-phase microextraction with on-fiber derivatization for the analysis of anti-inflammatory drugs in water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1024, n. 1-2, p. 1–8, jan. 2004. Disponível em: <https://doi:10.1016/j.chroma.2003.10.049>>. Acesso em: 16 set. 2021.

RAIMUNDO, C. C. M. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia**. Campinas. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2007. Disponível em: Microsoft Word - Tese vers.o final.doc (unicamp.br). Acesso em:16 set. 2021.

RIBAS, M. C. **Remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais estudos em batelada e coluna de leito fixo**. 2016. 159p. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Disponível em: <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/147505>. Acesso em: 10 agos. 2021.

SANTOS, Xênia A. C.; CESTAROLLI, Dane T. Influência do pH na adsorção de ibuprofeno em carvão ativado comercial. **Sociedade Brasileira de Química (SBQ)**, [S. l.], p. 1-1, 30 dez. 2014.

SEHONOVA, P. et al. Effects of antidepressants with different modes of action on early life stages of fish and amphibians. **Environmental Pollution**, v. 254, p. 1-9, 2019. Disponível em: <https://10.1016/j.envpol.2019.112999>. Acesso em: 17 set. 2021.

SIGMA-ALDRICH. **Diclofenac sodium**. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma>. Acesso em: 20 set. 2021.

SILVA, E. O. **Carvão ativado obtido a partir de palha de azevém (*Lolium multiflorum* Lam.) para a adsorção do corante azul de metileno**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2019. Disponível em: <http://dspace.unipampa.edu.br/bitstream/rii/5169/1/Elenara%20Oliveira%20da%20Silva%20-%202019.pdf>. Acesso em: 21 fev. 2020.

SILVA, Davison J. B. D. **O. Remoção de P-nitrofenol Por Processos Adsorptivos Utilizando Carvão Ativado Produzido A Partir de Subprodutos Agroindustriais (caroço de pêssego e coroa de abacaxi)**. 2020. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia PPGCTA - UFFS, 2020. Disponível em: Repositorio Digital UFFS: Remoção de P-Nitrofenol por processos adsorptivos utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais (caroço de pêssego e coroa de abacaxi). Acesso em: 1 set. 2022.

SILVA, Marina G. P. L. **Contaminação de águas por diclofenaco e ibuprofeno: impacto ambiental e implicações ecotoxicológicas**. 2017. Trabalho de conclusão de curso - Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, 2017. Disponível em: [https://www.monografias.ufop.br/bitstream/35400000/513/6/MONOGRAFIA\\_Contamina%20c3%a7%20c3%a3o%20c3%81guasDiclofenaco.pdf](https://www.monografias.ufop.br/bitstream/35400000/513/6/MONOGRAFIA_Contamina%20c3%a7%20c3%a3o%20c3%81guasDiclofenaco.pdf). Acesso em: 4 set. 2021.

STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R. D.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W.; Sci. Total Environ. 1999, 225, 135. Acesso em: 21 jan. 2022.

USSAMI, K. A. ; GUILHOTO, J. J. M. **Economic and water dependence among regions: The case of Alto Tiete, Sao Paulo State, Brazil**. **Economia**, 2018. Disponível em: Dependência econômica e hídrica entre regiões: O caso do Alto Tietê, Estado de São Paulo, Brasil - ScienceDirect. Acesso em: 1 set. 2021.

VALERIO FILHO, A. **Carvão ativado a partir do lodo de estação de tratamento de água aplicado na remoção de contaminantes**. 99f.: 2021. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, Bagé, 2021. Disponível em: Repositório Institucional da Unipampa: Carvão ativado obtido a partir de lodo de estação de tratamento de água aplicado na remoção de contaminantes. Acesso em: 16 set. 2021.

WANG, X.; ZHU, N.; YIN, B. Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment. Shanghai: **Journal of Hazardous Materials**, n. 153, p. 22-27, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407011697>. Acesso em 12 fev. 2022.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. **Activated Carbon Adsorption**: The State of the Art. In: L. PAWLOWSKI, G. A. e LACY, W. J. (Ed.) 1986. *Studies in Environmental Science*: Elsevier, v. 29, p.455-492. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166111608709580>. Acesso em: 15 agos. 2021.

WONG.C; Y. S. SZETO; W. H. CHEUNG; G. MCKAY (2008). **Efeito da temperatura, tamanho das partículas e de acetilação percentual na adsorção de corantes ácidos em quitosana**, 14(1), 11-20. Disponível em: <https://doi:10.1007/s10450-007-9041-5>. Acesso em: 15 agos. 2021